

#2/Priority  
Paper  
6.6.02  
8013-1005  
C. Will

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Yutaka NAKAZAWA et al. Conf.:  
Appl. No.: **NEW** Group:  
Filed: February 6, 2002 Examiner:  
For: ELECTRIC DOUBLE CAPACITOR WITH  
IMPROVED ACTIVATED CARBON ELECTRODES



CLAIM TO PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

February 6, 2002

Sir:

Applicant(s) herewith claim(s) the benefit of the priority filing date of the following application(s) for the above-entitled U.S. application under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2001-029608	February 6, 2001

Certified copy(ies) of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

Respectfully submitted,

YOUNG & THOMPSON

Eric Jensen, Reg. No. 37,855  
745 South 23<sup>rd</sup> Street  
Arlington, VA 22202  
Telephone (703) 521-2297

EJ/lmt

Attachment(s): 1 Certified Copy

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application: 2001年 2月 6日

出 願 番 号

Application Number: 特願2001-029608

出 願 人

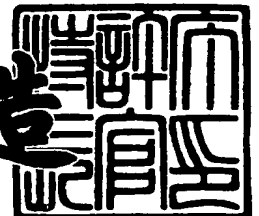
Applicant(s): 日本電気株式会社



2001年11月16日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3101373

【書類名】 特許願

【整理番号】 71610100

【提出日】 平成13年 2月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01G 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 中澤 豊

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 坂田 幸治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 笠原 竜一

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710078

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気二重層コンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活性炭粉末を用いて形成された活性炭電極を両電極とする電気二重層コンデンサにおいて、前記活性炭電極はバインダーを含有し、その電極密度が  $1.4 \text{ g/cm}^3$  以上  $1.8 \text{ g/cm}^3$  以下であることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項 2】 前記活性炭電極の比抵抗が  $2.0 \Omega \cdot \text{cm}$  以上  $7.0 \Omega \cdot \text{cm}$  以下である請求項 1 記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項 3】 前記活性炭電極は、平均粒子径が  $5 \mu\text{m}$  以上  $13 \mu\text{m}$  以下であり、粒度分布が  $2 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下の範囲内にある活性炭粉末を用いて形成されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項 4】 前記活性炭電極は、バインダーとしてフッ素含有高分子化合物を含有する請求項 1、2 又は 3 記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項 5】 前記活性炭電極は、バインダーとしてポリ弗化ビニリデンを含有する請求項 1、2 又は 3 記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項 6】 電解質溶液を含む活性炭電極がセパレータを介して対向配置され、これら活性炭電極のセパレータ側とは反対側にそれぞれ集電体が配置されて構成された請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の電気二重層コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電極に活性炭を用いた大容量の電気二重層コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電気自動車などのモーター駆動用エネルギー源あるいはエネルギー回生システムとして、エネルギー密度が大きく且つパワー密度が大きい電気二重層コンデンサが要求されている。

【0003】

従来、エネルギー密度を向上させるため、活性炭の充填密度を大きくする方法が提案されている。

## 【0004】

例えば、特開平1-196807号公報（特許2722477号公報）には、フェノール樹脂系粉末活性炭と硫酸水溶液との混合物を両電極とする電気二重層コンデンサが開示されている。この電気二重層コンデンサの電極にはカーボンペースト電極が用いられ、硫酸水溶液にはポリ-4-ビニルピリジンが0.1~0.8重量%含まれる。そして、このカーボンペースト電極の密度は0.6 g/cm<sup>3</sup>程度である。

## 【0005】

また、特開平5-82395号公報には、活性炭粒子を焼結固形化した電極に希硫酸を含浸させて分極性電極として使用する電気二重層コンデンサにおいて、その電極の比表面積が2000~3200 m<sup>2</sup>/g rの範囲であり、且つその電極密度が0.42~0.6 g/cm<sup>3</sup>に設定されていることが開示されている。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平1-196807号公報に記載の電気二重層コンデンサは単位体積当たりの容量が小さい、また、等価直列抵抗（ESR）が大きいという問題ある。容量が小さい理由は、電極密度が0.6 g/cm<sup>3</sup>程度と小さいため、単位体積当たりに充填可能な活性炭の量が少なく、電解液と接触する表面積が少ないためである。また、ESRが大きい理由は、活性炭同士の界面の抵抗（接触抵抗）が大きいためである。

## 【0007】

これに対し、特開平5-82395号公報に記載の電気二重層コンデンサは、活性炭粒子を焼結することにより接触抵抗を大幅に低減してはいるが、電極密度が0.42~0.6 g/cm<sup>3</sup>であるため、上記理由と同様に単位体積当たりの容量が小さいという問題がある。

## 【0008】

そこで本発明の目的は、大容量で且つ低ESRの電気二重層コンデンサを提供

することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、活性炭粉末を用いて形成された活性炭電極を両電極とする電気二重層コンデンサにおいて、前記活性炭電極はバインダーを含有し、その電極密度が  $1.4 \text{ g/cm}^3$  以上  $1.8 \text{ g/cm}^3$  以下であることを特徴とする電気二重層コンデンサに関する。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の好適な実施の形態について説明する。

【0011】

本実施形態の電気二重層コンデンサ（以下、適宜「基本セル」という）は、電解質溶液を含む薄膜状の活性炭電極がセパレータを介して対向配置され、これら活性炭電極のセパレータ側とは反対側にそれぞれ集電体が配置されて構成されている。

【0012】

図1及び図2に基本セルの一実施形態を示す。まず、本実施形態の基本セルの構成について図1の断面図を参照して説明する。

【0013】

図1に示す基本セルは、非電子伝導性でイオン透過性の多孔性セパレータ4と、そのセパレータを挟んで対置された二つの分極性電極2と、二つの分極性電極2の周囲をそれぞれ取り囲む二つの筒状（あるいはリング状）の電気絶縁性のガスケット3と、このガスケットのセパレータ側とは反対側の開口部をそれぞれ塞ぐ二つの導電性の集電体1とで構成される。

【0014】

本発明の電気二重層コンデンサの基本セルは、上記のように円筒形状であってもよいし、平面形状が多角形である角筒（角柱）形状であってもよい。

【0015】

セパレータ4としては、微細な空孔をもつ厚さ  $30 \mu\text{m}$  程度のポリプロピレン

を基材とするフィルムを用いることができる。ガスケット 3 としては、厚さ 1 0 0  $\mu\text{m}$  程度の絶縁性ブチルゴムを用いることができる。集電体としては、厚さ 1 0 0  $\mu\text{m}$  程度の導電性ブチルゴムを用いることができるが、導電性のプラスチックフィルムでもよい。

## 【 0 0 1 6 】

電極は、膜厚 1 0 0  $\mu\text{m}$  程度、平面形状が直径  $\phi$  3 c m 程度の円形に形成され、図 2 に示されるように、活性炭粉末 5 とバインダー 6 を用いて構成される。

## 【 0 0 1 7 】

電極を構成する活性炭粉末としては、比表面積が 9 0 0  $\text{m}^2/\text{g}$  以上 1 6 0 0  $\text{m}^2/\text{g}$  以下 (B E T 法) の範囲にある高比表面積活性炭を用いることが好ましく、その平均粒子径は 5  $\mu\text{m}$  以上 1 3  $\mu\text{m}$  以下が好ましく、さらに粒度分布が 2  $\mu\text{m}$  以上 2 0  $\mu\text{m}$  以下の範囲にあることが好ましい。平均粒子径や粒度分布は、光透過式遠心沈降法等の常法により測定することができる。

## 【 0 0 1 8 】

電極の密度は、1. 4  $\text{g}/\text{cm}^3$  以上 1. 8  $\text{g}/\text{cm}^3$  以下である必要があり、これにより、エネルギー密度を十分に高くすることができる。また、電極の比抵抗は、2. 0  $\Omega \cdot \text{cm}$  以上 7. 0  $\Omega \cdot \text{cm}$  以下であることが好ましい。

## 【 0 0 1 9 】

電極を構成するバインダー 6 としては、粒子間の導電性を阻害しにくいバインダーを用いることが好ましく、中でもフッ素含有高分子化合物がより好ましく、特にポリ弗化ビニリデン (P V D F) が好ましい。電極中のバインダーの含有量は 1 wt% 以上であることが好ましい。バインダーの含有量が少なすぎると、本発明の特有な効果である低 E S R のコンデンサを得ることができなくなる。その理由は、バインダーの役割である活性炭粉末同士の結着が不十分となり、粒子間の導電性が小さくなるためである。また、粒子間の導電性の点から、電極中のバインダーの含有量は 2 0 wt% 以下であることが好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

電解質溶液 (電解液) としては、硫酸水溶液などの水溶液系のものを好適に用いることができる。その他、非水系の電解質溶液を用いることもでき、例えば、



プロピレンカーボネートやγ-ブチラクトンなどの有機溶媒にテトラエチルアンモニウムのホウフッ化塩や六フッ化リン酸塩を溶解した電解質溶液を用いることができる。

#### 【0021】

本発明の電気二重層コンデンサは例えば次のようにして製作することができる。第1の工程として、電極の構成材料（活性炭粉末、バインダー）を所定の比率で混合する。このとき、バインダーは溶媒に溶解させて活性炭粉末と混合する。第2の工程として、混合した電極材料を集電体1上に所定の形状に、スクリーン印刷等の印刷法や、ドクターブレード等の成膜装置により成膜する。第3の工程として、20～50wt%硫酸水溶液を電極2とセパレータ4に注入し含浸させる。最後に第4の工程として、電極外周部に絶縁性ブチルゴム等からなるガスケット3を配置して、図1に示すように、セパレータ4を介して一对の電極2と集電体1を配置する。そして、加熱することにより集電体1とガスケット3との界面及びガスケット同士の界面をブチルゴムの加硫反応によって封止する。なお、成膜や封止において加熱する際は、バインダーが熱分解しない温度で加熱を行う。

#### 【0022】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに説明する。

#### 【0023】

##### （実施例1）

上述に従って図1及び図2に示す構成を持つ基本セルを作製した。この基本セルは、微細な空孔をもつ厚さ30μmのポリプロピレンを基材とするフィルムからなる多孔性セパレータ4と、そのセパレータを挟んで対置された二つの分極性電極2と、二つの分極性電極2の周囲をそれぞれ取り囲む二つの筒状あるいはリング状の厚さ100μmの絶縁性ブチルゴムからなるガスケット3と、このガスケットのセパレータ側とは反対側の開口部をそれぞれ塞ぐ厚さ100μmの二つの導電性ブチルゴムからなる集電体1とで構成した。

#### 【0024】

電極は、膜厚100μm、平面形状が直径φ3cmの円形に形成し、図2に示

されるように、活性炭粉末 5 とバインダー 6 から構成した。本実施例の活性炭粉末には、比表面積が  $900 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $1600 \text{ m}^2/\text{g}$  以下 (BET 法) の範囲にある高比表面積活性炭を用い、その平均粒子径が  $10 \mu\text{m}$ 、粒度分布が  $2 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下であるものを用いた。バインダー 6 としてはポリ弗化ビニリデンを用いた。

## 【 0 0 2 5 】

実施例 1 の電気二重層コンデンサは公知の方法にしたがって下記のようにして製作した。すなわち、第 1 の工程として、電極 2 の構成材料 (活性炭粉末、バインダー) を比率 ; 活性炭 85wt%、バインダー 15wt% で混合した。このとき、バインダーは溶媒に溶解させて活性炭粉末と混合した。第 2 の工程として、混合した電極材料を集電体 1 上に上記形状に印刷した。第 3 の工程として、30wt% 硫酸水溶液を電極 2 とセパレータ 4 に注入した。最後に第 4 の工程として、それぞれ電極外周部に絶縁性ブチルゴムからなるリング状のガスケット 3 を配置して、図 1 に示すように、セパレータ 4 を介して一对の分極性電極 2 と集電体 1 を配置し、 $120^\circ\text{C}$ 、5 時間加熱することにより集電体 1 とガスケット 3 との界面及びガスケット同士の界面をブチルゴムの加硫反応によって封止した。

## 【 0 0 2 6 】

実施例 1 の上記の 4 工程を経て完成した電気二重層コンデンサを 10 個作製し、静電容量、内部抵抗、電極密度、および電極比抵抗について、それぞれの平均値を表 1 に示す。

## 【 0 0 2 7 】

静電容量と ESR (等価直列抵抗) は、 $0.1 \sim 10 \text{ kHz}$  の各周波数で、バイアス電圧 +1V、電圧  $10 \text{ mV rms}$  を印加し、周波数  $f [\text{Hz}]$  でのインピーダンスより求められる。インピーダンス測定値の実部 (抵抗) を  $R [\Omega]$ 、虚部 (リアクタンス) を  $X [\Omega]$  とした場合に、静電容量 ;  $C [\text{F}] = 1 / (2 \pi f X)$  ; ( $f = 1 [\text{Hz}]$  時)、 $(\text{ESR}) = R$  ; ( $f = 1 [\text{kHz}]$  時) で表される (インピーダンス法)。

## 【 0 0 2 8 】

表 1 から、比較例として作製した従来品に対して十分に容量が大きくかつ内部

抵抗 (ESR) の小さいコンデンサが得られることが分かる。

【0029】

【表1】

(表1)

	静電容量 (F)	内部抵抗 (mΩ)	電極密度 (g/cm <sup>3</sup> )	電極比抵抗 (Ω・cm)
実施例 1	6.02	30	1.43	6.87
実施例 2	6.48	22	1.62	3.92
実施例 3	6.86	19	1.77	2.51
比較例 1	3.19	47	0.52	—
比較例 2	2.97	36	0.43	9.73

【0030】

(実施例 2)

本発明の第2の実施例は、実施例1の分極性電極の構成材料である活性炭粉末とバインダーの混合比率を、活性炭粉末92.5wt%、バインダー7.5wt%に変えた以外は実施例1と同様にして電気二重層コンデンサを製作した。

【0031】

実施例1と同様に前記4工程を経て完成した電気二重層コンデンサを10個作製し、静電容量、内部抵抗、電極密度、および電極比抵抗について、それぞれの平均値を表1に示す。実施例1と同様に、本実施例の電気二重層コンデンサも比較例として製作した従来品に対して十分に容量が大きくかつ内部抵抗の小さいコンデンサが得られていることが分かる。

【0032】

(実施例 3)

本発明の第3の実施例は、分極性電極の構成材料である活性炭粉末とバインダーの混合比率を、活性炭粉末98%、バインダー2%に変えた以外は実施例1と同様にして電気二重層コンデンサを製作した。本実施例の電気二重層コンデンサ

も、表 1 に示すように、比較例として製作した従来品に対して十分に容量が大きくかつ内部抵抗の小さいコンデンサが得られていることが分かる。

【 0 0 3 3 】

(比較例 1)

分極性電極を、特開平 1 - 1 9 6 8 0 7 号公報に記載の方法に従い活性炭粉末及び硫酸水溶液を用いて作製した以外は、実施例 1 と同様にして電気二重層コンデンサを作製した。図 3 に、分極性電極の模式的構成図を示す。

【 0 0 3 4 】

電気二重層コンデンサを 1 0 個作製し、静電容量、内部抵抗、電極密度、および電極比抵抗について、それぞれの平均値を表 1 に示す。

【 0 0 3 5 】

(比較例 2)

分極性電極を、特開平 5 - 8 2 3 9 5 号公報に記載の方法に従い石油ピッチ系の活性炭粒子を焼結固形化して作製した以外は、実施例 1 と同様にして電気二重層コンデンサを作製した。図 4 に、分極性電極の模式的構成図を示す。

【 0 0 3 6 】

電気二重層コンデンサを 1 0 個作製し、静電容量、内部抵抗、電極密度、および電極比抵抗について、それぞれの平均値を表 1 に示す。

【 0 0 3 7 】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように本発明によれば、大容量のコンデンサを得ることができ、同時に低 E S R のコンデンサを得ることができる。

【 0 0 3 8 】

大容量のコンデンサを得ることができる理由は、粒度分布が  $2 \mu m$  以上  $20 \mu m$  以下と粒度分布がシャープな（狭い）活性炭粒子を使うことによって、電極密度を従来に比べて大きくすることができたためである。

【 0 0 3 9 】

また、同時に低 E S R のコンデンサを得ることができる理由は、上述の通り高密度に活性炭粒子を充填した状態で、粒子間の導電性を比較的阻害しないバイン

ダー（特にポリ弗化ビニリデン（P V D F））を使うことにより、活性炭粉末同士を結着させたためである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の電気二重層コンデンサの一実施形態の概略断面図である。

【図 2】

本発明における分極性電極の模式的構造図である。

【図 3】

比較例 1 における分極性電極の模式的構造図である。

【図 4】

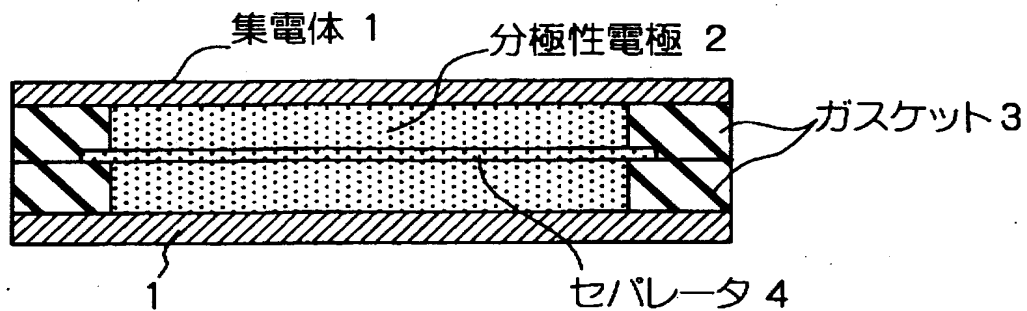
比較例 2 における分極性電極の模式的構造図である。

【符号の説明】

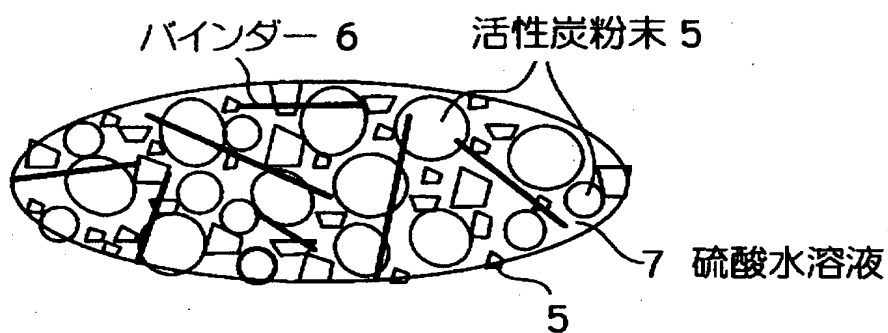
- 1 集電体
- 2 分極性電極
- 3 ガスケット
- 4 セパレータ
- 5 活性炭粉末
- 6 バインダー
- 7 硫酸水溶液

【書類名】 図面

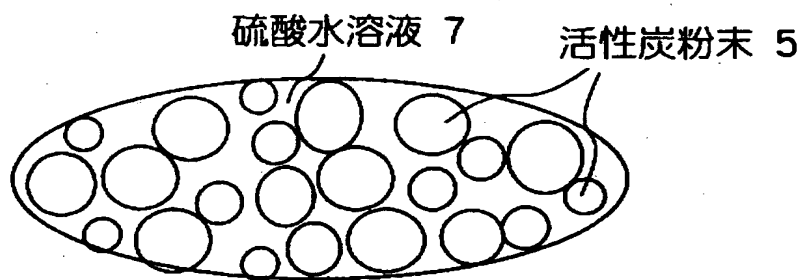
【図 1】



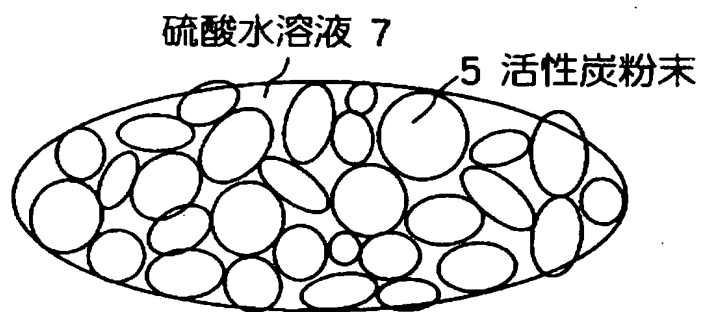
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 大容量で且つ低 E S R の電気二重層コンデンサを提供する。

【解決手段】 活性炭粉末を用いて形成された活性炭電極を両電極とする電気二重層コンデンサにおいて、前記活性炭電極はバインダーを含有し、その電極密度が  $1.4 \text{ g/cm}^3$  以上  $1.8 \text{ g/cm}^3$  以下にする。

【選択図】 図 1



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝五丁目7番1号

氏 名 日本電気株式会社